

液体中レーザーアブレーション法によるC₆₀水溶液の作成

Formation of C₆₀ Aqueous Suspension by Laser Ablation Process

顧 萍 (王百合)

Ping GU (Yuri OH)

(和歌山大学教育学部)

2009年10月5日

要 旨

本研究は、YAG OPOシステムを用いて、液体中レーザーアブレーション法によるC₆₀水溶液の作成を行った。実験ではレーザーの照射時間、強度の異なる実験条件でC₆₀コロイド水溶液を作成した。それぞれの場合で作成したC₆₀コロイド水溶液の吸収スペクトルの7、14、35日後の変化を調べることによって、形成されたC₆₀コロイド水溶液の安定性及びC₆₀の粒子のサイズについて考察した。結果は、液体中レーザーアブレーション法によるC₆₀コロイド水溶液の作り条件を確立した。

C₆₀ aqueous suspension was prepared by laser ablation process with different irradiation periods and intensities using YAG OPO system. Stability of the suspension and particle size distribution was investigated by monitoring the change of absorption spectra of each C₆₀ aqueous suspensions after 7 days, 14 days and 35 days. The preparation condition for making C₆₀ aqueous suspensions by laser ablation process has been established.

【はじめに】

フラーレンC₆₀は炭素の同素体であり、炭素原子60個からなる分子である。分子構造は切頂二十面体というサッカーボール状の形であり、6 員環が20個、5 員環が12個、単結合が60本、二重結合が30本からなっている。全体的にひずみが均一に分散しているため非常に安定な構造となっている。1985年にハロルド・クロトー、リチャード・スモーリー、ロバート・カールら 3 人の教授によって真空中でグラファイトをレーザーにより蒸発させ、ばらばらになった炭素原子を再び集積し合成させた。

当初、レーザー法という製造方法で合成されるC₆₀は少量であり高価だったため、研究材料として使われていなかった。1990年ごろからアーク放電、又は2000年ごろから燃焼法による大量生産が可能になり、現在ではさまざまな分野への適用が始まった。C₆₀を利用した研究が現在多く進められている中、医療分野でC₆₀の光増感性を利用した光線力学療法による癌細胞を壊死させる癌治療法やAIDSの原因ウイルスであるHIVプロテアーゼのはたらきを阻害するのに注目している。C₆₀が発見されてから20数年しかなく、解明できてないことも多い物質である。

【液中レーザーアブレーション法】

ターゲット材料の懸濁液体に向けてレーザーを集光し、照射を行うと光励起によってターゲット物質のイオン化や化学結合の切断、もしくは高い熱エネルギーが蓄積されることによって融解や蒸発などが起こる。非常に短時間でこうした過度の状態変化がおこるため、ターゲット周辺では瞬間的に数万K、数GPa程度の高圧、高温の状態や極めて高い化学種濃度の反応場が形成されて、爆発的な物質の噴出現象が起こる。この現象を利用して、液体中で分散したターゲット材料がナノ粒子化にすることができる。^(1,2)液相中で行うことの長所として直接に空気に触れず、人体の影響も防ぐことができる。さらにこれまでの研究では、この方法で作成したナノ粒子溶液は界面活性剤を添加する必要がなく、生成したナノ粒子の凝集・分散の状態を制御することができることもわかっている。

【フラーレンC₆₀課題】

C₆₀を構成している 6 員環や 5 員環は炭素原子が均一に分布し結合してできているため電氣的な偏りがなく非常に安定した構造になっている。このような無極性分子は極性を持っている水分子、つまり極性溶媒から反発を受けるため散らばろうとせず、自らが固まり水との接触面を最小限に抑えようとする。従って、C₆₀

は水が溶解しない、難溶性を示す。この性質では、安全な医薬品として応用するには適していない。

C₆₀のコロイド溶液を得るための研究が進められる。安全かつ効率的な水溶液の作成が実証されている研究方法が少なく、今回、液体中レーザーアブレーション法を用いて、無分散剤でC₆₀水溶液を作成を行った。

【実験内容】

1. 実験の準備

C₆₀の粉末を超純水に加え、0.04mg/mlの密度のC₆₀懸濁液を作る。C₆₀は水に対して不溶であるため、溶液の色は透明で、黒色粉末が水面に浮いている。この溶液を石英セルに入れ、同じものを9本（照射時間別5本、強度別4本）用意した。

2. 実験手順

YAG OPOレーザーシステムによって発生した560 nmのレーザー光でC₆₀と水を混ぜている懸濁液が入っている石英セルに照射を行った。レーザーの強度を70.6mJ/cm²に固定し、照射時間を変えて、1分、3分、5分、15分、30分で行った。また、レーザー照射時間を10分に固定し、強度15mJ/cm²、30mJ/cm²、50mJ/cm²、60mJ/cm²の4つの条件下でも行った。異なる実験条件で作制したC₆₀水溶液の吸収スペクトルを調べた。

3. 測定

分光光度計（Jas.co V-560）を用いて、照射前後のC₆₀水溶液について波長190～450nmの範囲での吸収スペクトルを計測した。吸収スペクトルの変化からレーザー照射によるC₆₀粒子の大きさの変化を調べた。

【実験結果及び考察】

1. C₆₀の紫外外部吸収帯について

マイクロサイズのC₆₀粒子では紫外域（200～400nm）の吸収帯がない。しかし、ナノ粒子状態になると、紫外域に3つの吸収ピークが現れ、強い吸収スペクトルが現れる。これらのピークについてはC₆₀薄膜や、C₆₀の有機溶媒溶液の吸収スペクトルなどから確認されている。分光光度計を用いて、吸収スペクトルの測定によってC₆₀ナノ粒子の特有な吸収スペクトルを観測できる。

2. 実験結果と考察

a) 照射時間の結果

レーザーの強度が70.6mJ/cm²で、照射時間が1分、3分、5分、15分、30分の場合での吸収スペクトルは図1に示す。図2は波長約350nm、270nm、220nmでの吸収ピークの照射時間による変化が示す。

図3から7に示しているのは、それぞれの照射時間で得られたC₆₀水溶液の照射直後、7日後、14日後、35

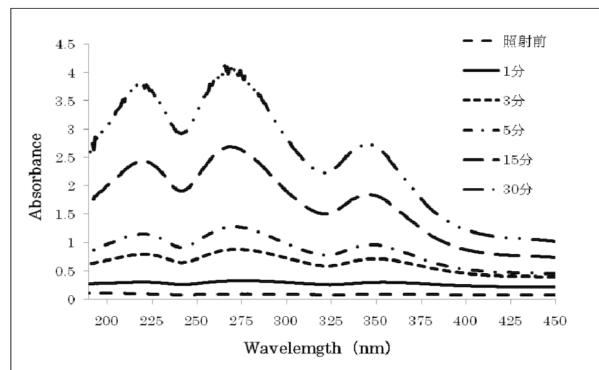


図1. 照射時間の違いによる吸収スペクトル

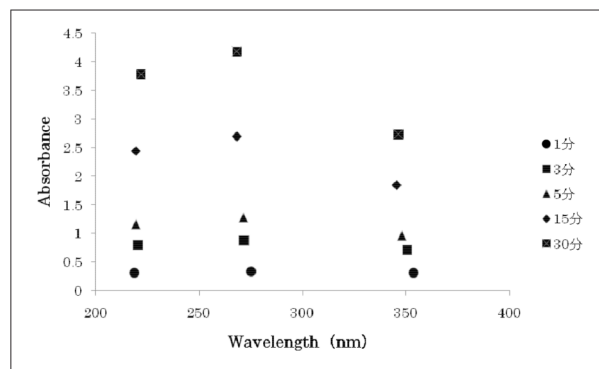


図2. 照射後のピーク位置の変化

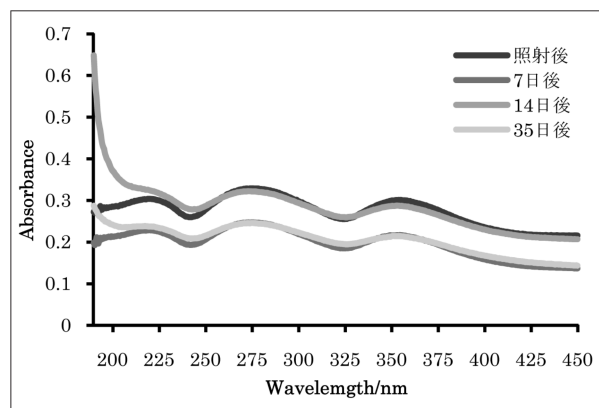


図3. 時間の経過による吸収スペクトルの変化
(照射時間1分)

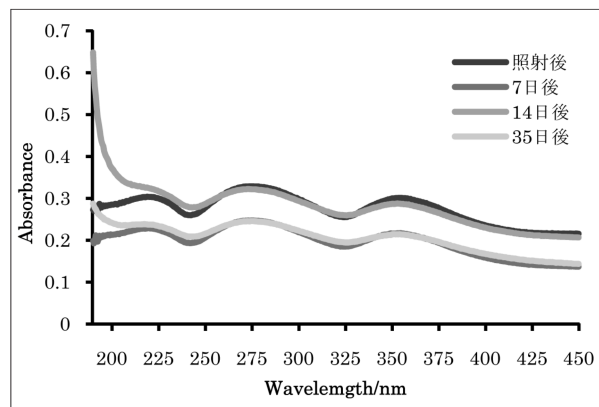


図4. 時間の経過による吸収スペクトルの変化
(照射時間3分)

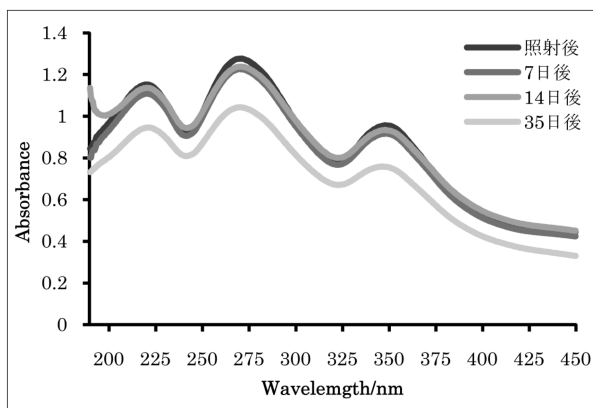


図 5 . 時間の経過による吸収スペクトルの変化
(照射時間 5 分)

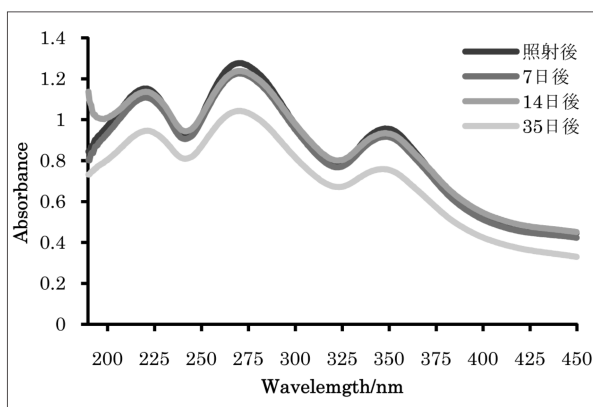


図 6 . 時間の経過による吸収スペクトルの変化
(照射時間 15 分)

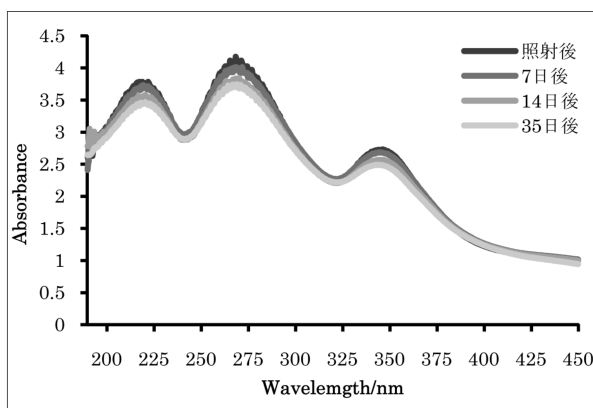


図 7 . 時間の経過による吸収スペクトルの変化
(照射時間 30 分)

日後での吸収スペクトルである。

b) 照射時間の考察

レーザーの強度が70.6mJ/cm²である場合、それぞれの照射時間で三つの吸収ピークを確認できた。図1で示すようにC₆₀溶液は照射時間の長さに比例して吸収度が増加する。1分での場合と30分での場合を比べるとその差は顕著であることがわかる。図2で示しているように、波長約350nm、270nmのバンドの吸収ピークはブルーシフトが見られた。

これらのことからC₆₀溶液への照射時間が増えるにつれて、小さいサイズの粒子の増加が起こったと考えられる。これは実際に作成したコロイド溶液の色を確認することでもわかる。1分の溶液よりも30分の方が透明度は高く、色合いについても1分、30分それぞれ薄い褐色、濃い褐色になっていた。色合いが強くなるということは水溶液中に均一に分布している小さなコロイド粒子の総数が増加したと考えられる。

次にこれらの5つの条件下で得られたC₆₀コロイド溶液の吸収スペクトルが時間の経過とともにどの様に変化するのか調べた。

照射直後、7日後、14日後、35日後のC₆₀コロイド溶液の吸収スペクトルを測定した。7日後の測定では1分(図3)と3分(図4)の溶液から変化が見られた。この2つの場合において顕著な吸収度の減少を確認できた。これは2つの場合においてサイズの大きなC₆₀粒子が多く存在していることに起因していると考えられる。また、5分(図5)と15分(図6)の場合においては時間の経過を追うごとに吸収度の減少も確認できた。時間の経過に影響を受けていない30分(図7)の場合においてC₆₀コロイド粒子は安定に分散されていると思われる。

c) 照射強度の結果

照射時間が10分に固定し、レーザーの強度が15mJ/cm²、30mJ/cm²、50mJ/cm²、60mJ/cm²の場合での照射直後の吸収スペクトルは図8で示している。図9は波長約350nm、270nm、220nmでの吸収ピークの照射強度による変化が示す。

図10から13に示しているのは、それぞれの照射強度で得られたC₆₀水溶液の照射直後、7日後、14日後、28日後での吸収スペクトルである。

d) 照射強度の考察

レーザーの照射強度の増加につれて吸収度の上昇が見られる。図8からは15mJ/cm²、30mJ/cm²でC₆₀コロイドナノ粒子特有の3つの吸収ピークが顕著に現れないことが分かった。このことから、これらのレーザー照射強度では溶液中のC₆₀粉末はナノサイズへのサイズ転換が十分に起こらないと考えられる。照射強度50mJ/cm²に3つの吸収ピークの吸収が明らかに見られるようになった。この強度では溶液中の粉末はすべてサイズ転換が行われたと言い難いが、粉末はコロイドナノ粒子へのサイズになり始めているといえる。従って、560nmで照射する場合、サイズ転換が起こるためのレーザー強度の閾値は50mJ/cm²程度であるといえる。また吸収スペクトルのピークの位置の変化については図9から分かるように波長約350nm、270nmのバンドは、照射強度の増加とともにブルーシフトが起きていることがわかる。これは、照射強度の増加に伴い、

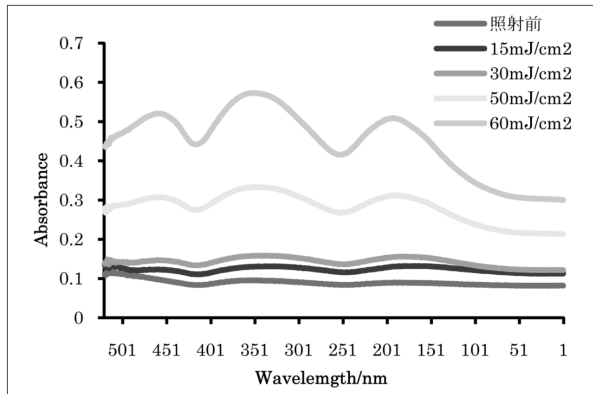


図 8. レーザー強度の違いによる吸収スペクトル

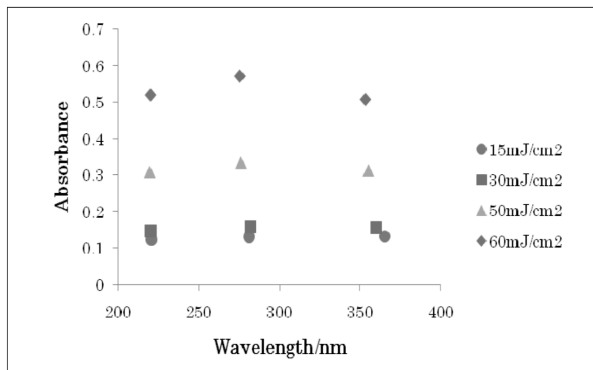
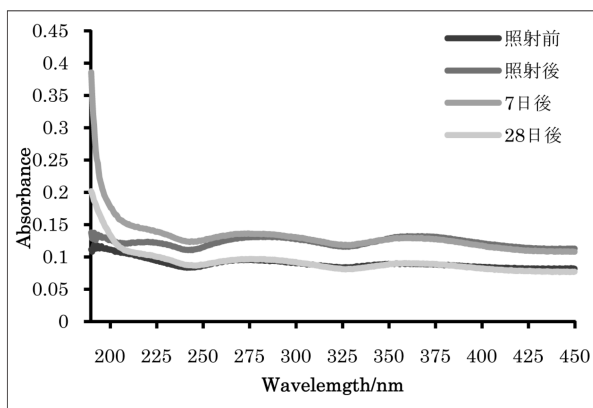
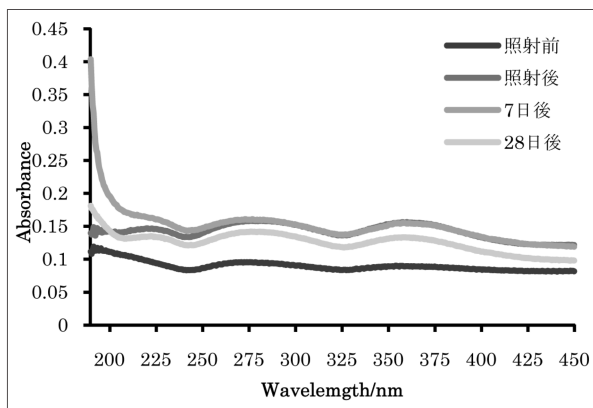
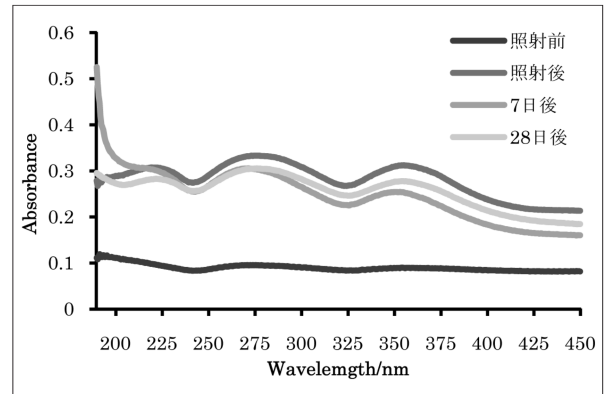
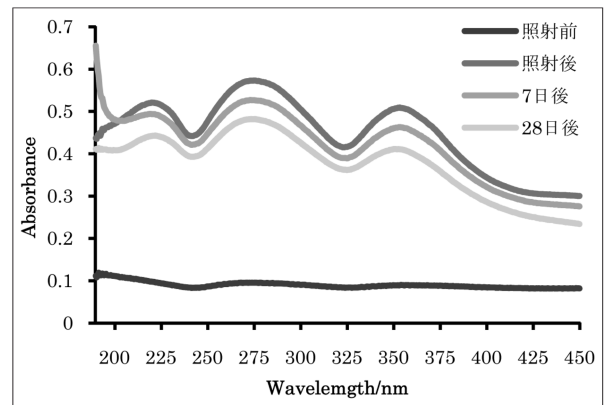


図 9. 照射後のピーク位置の変化

図10. 時間の経過による吸収スペクトルの変化
(レーザー強度15mJ/cm²)図11. 時間の経過による吸収スペクトルの変化
(レーザー強度30mJ/cm²)図12. 時間の経過による吸収スペクトルの変化
(レーザー強度50mJ/cm²)図13. 時間の経過による吸収スペクトルの変化
(レーザー強度60mJ/cm²)

小さいサイズの粒子が増えていくと思われる。

さらに、照射強度50mJ/cm²以上の場合、図12～13で示すように時間の経過に伴い溶液の吸収スペクトルはあまり大きな変化が見られなかった。これは、C₆₀粉末はナノサイズへの転換が起こった後も、時間の経過に左右されず溶液中に均一に分散されていることを示している。

以上の結果から560nmで照射する場合、閾値50mJ/cm²以上の照射強度であれば水溶液中でC₆₀のナノサイズの粒子を作成できることが分かった。今回の実験ではレーザー照射で得られたC₆₀コロイド溶液の吸収スペクトルしか測定できなかったが、測定結果からでも十分にこのことが確認できた。

【結論】

実験の結果からレーザー照射時間による影響では、より長く照射された水溶液は安定したコロイドナノ粒子が水中で分散される。C₆₀コロイド水溶液のレーザー強度の閾値が560nmで照射する場合約50mJ/cm²であることが分かった。今回の実験では約70mJ/cm²の強度で15分以上だったので、閾値程度50mJ/cm²の照射であれば約20分以上の照射時間が目安と思われる。また、レーザー強度による影響では、強度の増加とともにより小

さい粒子の総数の増加が見られた。

この研究では、液体中レーザーアブレーション法によるC₆₀コロイド水溶液の作成を成功し、ナノサイズのC₆₀粒子を得ることができた。生成されるC₆₀ナノ粒子の量はレーザーの強度、照射時間とともに増加するということがわかった。特に長い時間でのレーザー照射はより多くの数のナノ粒子が作成できる。吸収スペクトルの時間経過の観察から、分散されたC₆₀粒子は分散添加剤がなしでも水の中で凝縮せず、安定に分散できることが分かった。しかし、なぜ時間の経過においても安定であるのかについてはまだ明らかに解明されていない。今後の研究課題である。

〔謝辞〕

本研究では、システム工学部秋元講師の研究室の

レーザーシステムを使用し、C₆₀水溶液の作成を行いました。感謝いたします。

〔参考文献〕

1. Teruki SUGIYAMA, Tsuyoshi ASAH, Hiroki TAKEUCHI and Hiroshi MASUHARA
「Size and Phase Control Quinacridone Nanoparticle Formation by Laser Ablation in Water」 Japan Journal of Applied Physics 2006, 384-388
2. Hiroshi TABATA, Masaaki AKAMATSU, Minoru FUJII, and Shinji HAYASHI
「Formation of C₆₀ Colloidal Particles Suspended in Poor Solvent by Pulsed Laser Irradiation」 Japan Journal of Applied Physics 2007, 4338-4343

